

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-235327

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 06-199660

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1994

(72)Inventor : HARADA YOSHIRO
YAMAMOTO KOHEI
NAGURA HIDEAKI
YAMADA KATSUO
SUZUKI TAKASHI
HINO YOSHIHISA

(30)Priority

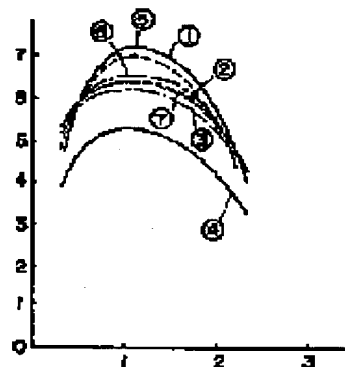
Priority number : 05331501 Priority date : 27.12.1993 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a secondary battery with nonaqueous electrolyte which is equipped with improved charge/discharge cycle characteristics and also low temp. characteristics.

CONSTITUTION: LiCoO_2 , LiNiO_2 , or LiMn_2O_4 is used as a positive electrode active material, while carbon obtained by baking an organic substance or natural carbon is used as a negative electrode active material. The nonaqueous electrolyte of this battery is prepared by dissolving one of the LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ or its mixture in a solvent consisting of propylene carbonate, ethylene carbonate, and dimethyl carbonate. The mix proportion of the propylene carbonate, ethylene carbonate, and dimethyl carbonate are 10-40vol.%, 10-50vol.%, and 30-80vol.%, respectively, and the mol number of the solute is made between 0.6-2.0mol/l. Thereby the discharge capacity at a low temp. is maintained over a certain level, and the electroconductivity of the solution is increased to exhibit a peak.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.09.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235327

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			
4/02	C			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平6-199660	(71) 出願人	000237721 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月24日	(72) 発明者	原田 吉郎 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-331501	(72) 発明者	山本 浩平 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)12月27日	(72) 発明者	名倉 秀哲 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 尾股 行雄

最終頁に続く

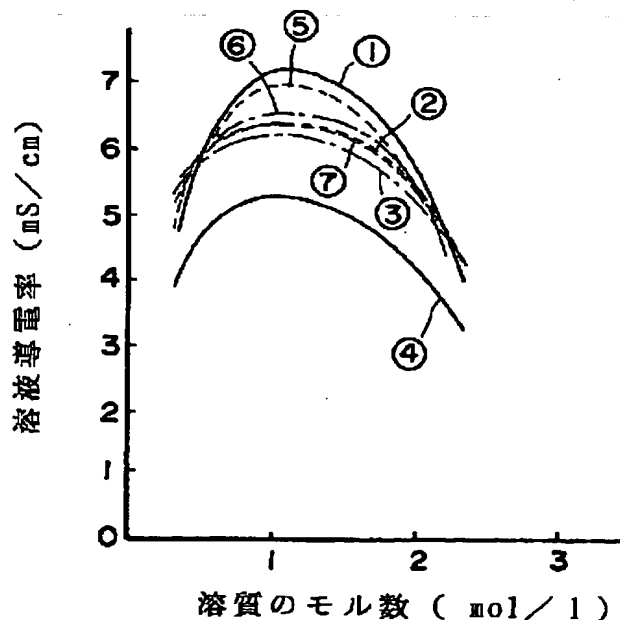
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 非水電解液二次電池の充放電サイクル特性と低温特性を改善する。

【構成】 LiCoO_2 、 LiNiO_2 又は LiMn_2O_4 を正極活物質として、有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用いる。プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる溶媒に、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選ばれる1種又は2種の混合物を溶質として溶解した溶液を非水電解液として用いる。ここで、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの成分比率をそれぞれ10～40容量%、10～50容量%および30～80容量%とし、非水電解液の溶質のモル数を0.6～2.0 mol/lとした。

【効果】 低温時の放電容量が一定値以上に確保され、また溶液導電率がピーク的に大きくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 LiCoO_2 、 LiNiO_2 又は LiMn_2O_4 を正極活物質として用い、有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用い、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる溶媒に、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選ばれる1種又は2種の混合物を溶質として溶解した溶液を非水電解液として用いた非水電解液二次電池において、前記非水電解液の溶媒を構成するプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの成分比率がそれぞれ10～40容量%、10～50容量%及び30～80容量%の範囲内で合計100容量%となるようにすると共に、前記非水電解液の溶質のモル数が0.6～2.0 mol/lとなるようにしたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 Li を含む複合金属酸化物を正極活物質として用い、主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用い、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選ばれる1種又は2種の混合物を溶質として溶解した溶液を非水電解液として用いた非水電解液二次電池において、前記非水電解液の溶媒を構成するプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの成分比率がそれぞれ0～30容量%、30～60容量%及び40～70容量%の範囲内で合計100容量%となるようにしたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項3】 Li を含む複合金属酸化物が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 又は LiMn_2O_4 であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、この種の非水電解液二次電池における非水電解液としては、プロピレンカーボネート（以下「PC」と略記する）、エチレンカーボネート（以下「EC」と略記する）、ジメチルカーボネート（以下「DMC」と略記する）、ジエチルカーボネート（以下「DEC」と略記する）及びジメトキシエタン（以下「DME」と略記する）等を適宜組み合わせた溶媒に、

LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等の溶質を溶解した溶液が用いられていた。

【0003】 ここで、PCは誘電率が高く、溶質をよく溶解するが、二次電池用として使用した場合には、充放電サイクル中にリチウムとの反応、或いは負極活物質との反応が起こりやすく、また単独で用いると、非水電解液の粘性が大きくなり過ぎる。そのため、溶媒中に占めるPCの成分比率を40～60容量%程度とするのが通常であった。

【0004】 また、ECも誘電率が高く、電解質イオンの生成には好都合であるが、多量に用いると粘度が高くなり、溶液の導電率が下がるので好ましくない。特に、多量に用いた場合に低温では問題が起きやすい。

【0005】 更に、DMCは溶媒の還元性が低く、粘度も低いが、溶質の溶解性に乏しいという欠点がある。

【0006】 また近年、携帯電話やラップトップコンピュータ、或いはカメラ一体型VTRなどの携帯機器が大きな市場を形成してきている。これら携帯機器に用いる電源として、軽量、小型、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が強い。リチウム二次電池はこれらの点で他の二次電池に比較して優位性があり、各社ともに開発に邁進を削っている現状である。金属リチウムを負極に使用した二次電池は、民生用としては、一時期、通信機器用に開発されたことはあるが、充電時、負極表面に析出するデンドライト（樹脂状結晶）、或いはまた活性な粒状のリチウムの生成などにより、電池の安全性と電池性能を損なうという重要な問題があった。

【0007】 このため、特開平4-286864号公報で開示されているように、負極にリチウム合金を使うとか、特開平4-56078号公報に開示されている如く、電解液を検討するなどの方策が取られてきたが、いずれも問題が十分に解決されたとは言えないのが実情である。

【0008】 最近の技術動向としては、負極の上述した問題を避けるために、充放電時リチウムイオンの吸蔵、放出が可逆的に行なわれ得る炭素材料を用い、且つ金属リチウムの持つ高エネルギー密度に出来るだけ電池特性を近づける点に焦点が充てられている。この場合、正極にも、やはりリチウムイオンを可逆的に収納、放出できる反応席を持つ、例えば、 LiMn_2O_4 又は LiMO_2 なる一般式（MはCo、Niの少なくとも一つから選択される）で表される複合金属化合物、或いはリチウムを含む層間化合物などが多く検討されている。

【0009】 更に、従来の技術の負極材料について詳細に述べる。負極に用いる炭素材料としては、コークス類、炭素繊維、種々の樹脂焼成体、熱分解気相炭素、コークス類を黒鉛化したもの、種々の有機高分子化合物を出発原料として炭素化し更に黒鉛化したもの、炭素繊維を黒鉛化したものなどがある。

【0010】例えば、石油または石炭などから得たピッチを450℃程度の温度で数時間熱処理し、キノリンなどによって分離して得られる球状のメソフェーズカーボンを不活性ガス雰囲気中で数十時間2500℃程度の高温で炭素化した炭素化メソフェーズ小球体を用いると、炭素原子が球の緯度方向に層状に並ぶことによって、いわゆるラメラ構造をとり、リチウムイオンの挿入、脱離に有利に働くので、300mAh/g程度の高いリチウム吸蔵能が得られることが知られている（特開平4-188559号公報参照）。また、単位格子を構成する結晶群が光学的異方性を示すような特定構造を有する球状カーボンを用いることによって、270mAh/g程度の大きな容量が得られ、また球状カーボンは物理的安定性が高くリチウムイオンの挿入脱離に対する構造の安定性に優れるので充放電サイクル特性も向上するという技術内容も公知である（特開平4-190555号公報参照）。

【0011】フリュードコークスなどの球状コークスまたはメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズを2800℃程度の高温度で熱処理し、黒鉛化度を高めることにより大きな容量を得ることも公知である（特開平4-115457号公報参照）。これらは、また、石油系タールピッチから工業的規模で生産されているメソカーボンマイクロビーズを原料としても良い。この場合、原料タールを構成するプリカーサー（炭素前駆体）の構造の差異がリチウムイオンの吸蔵、脱離特性に大きな影響を及ぼすこともまた知られている。

【0012】ピッチ系の炭素繊維は2800℃で黒鉛化すると、230mAh/g程度の良好な充放電容量が得られること、また、ベンゼンを出発物質として気相熱分解法（CVD法）で得られる熱分解炭素は、同心円状に炭素網平面が積み重なった構造をしており、リチウムイオンの吸蔵、脱離の際の炭素層間の伸縮に対し構造の崩れが起こりにくいとされており、充放電サイクル特性で良い結果を示すことが知られている。

【0013】結晶性パラメーターがほぼ同じカーボンを比較した場合は、球状、繊維状、人造黒鉛の順に放電容量が低下することも知られている。人造黒鉛は100mAh/g程度の放電容量しか示さない。

【0014】またこれらの他に、例えばアセトニトリル、三塩化ホウ素の気相反応より合成される黒鉛類似の層状構造をしているBC₂Nも大きな容量を得られることが知られている。

【0015】実際の電池では組み合わせる正極とか電解液の特性との整合性を確認して最適な炭素材料が選択されている。

【0016】一方、電解液としてはプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、γ-ブチロラクトン（GBL）、テト

ラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）、1,3-ジオキソラン（DO）、ジエチルエーテル、スルホラン、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）などの有機溶媒が適宜選択され、また、溶質としては、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiClO₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄、LiAsF₆、などの無機化合物が一般に用いられる。

【0017】電解液に要求される特性としては、化学的、電気化学的に安定なこと、安定電位窓が広いこと、電極材料との反応性がないこと、広い温度範囲にわたって高いイオン導電性を示すこと、更に毒性がないことなどである。二次電池用電解液としては、特に充放電時、分解、重合などの副反応を起こさないことが重要である。従来、二次電池用電解液としてこれらの点に選択の基準が置かれてきている。

【0018】例えば、溶媒として、プロピレンカーボネートとジプロピルカーボネートを混合して用いる（特開平4-280082号公報）、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを混合して用いる（特開平4-184872号公報）、（特開平4-218270号公報）、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む（特開平4-171674号公報）などが開示されている。

【0019】PCは、誘電率が高く、溶質をよく溶解するのでLi二次電池用に用いる場合、溶媒中に占める組成比は30～60容量%程度の量が実施されてきた。また、ECは誘電率は高いが、常温で固体の物質であり、溶媒中に多く用いると溶媒の粘度が上昇し、電池特性が悪くなるので、従来、10～40容量%程度の量が用いられてきた。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】以上のようなことを背景として、従来の非水電解液二次電池では、充放電サイクル中の放電特性と低温時の放電特性のいずれか一方を改善することは可能であるものの、その両方を同時に改善することは出来なかった。

【0021】本発明は、上記事情に鑑み、正極活物質及び負極活物質の種類を特定すると共に、非水電解液の溶媒及び溶質の種類、成分比率、モル数を特定することにより、充放電サイクル中の放電特性を改善すると同時に、低温時の放電特性を向上させることが可能な非水電解液二次電池を提供することを第1の目的とし、正極活物質および負極活物質を特定するとともに、非水電解液の溶媒および溶質の種類、成分比率を特定することにより、大きな電池放電容量を得るとともに、サイクル中の容量劣化をなくし、低温における放電特性をも向上させることが可能な非水電解液二次電池を提供することを第2の目的とする。

【0022】なお、特開平2-10666号公報には、

電析した活性なLiとPCが反応して分解するのを防止するため、PCを含む非水電解液に鎖状カーボネートを添加し、鎖状カーボネートのうち、DMCがPCに対して容積比で0.1~0.4、或いはDECがPCに対して容積比で0.2~0.7の割合とするという技術思想が開示されているが、これは負極活物質として、LiとAlとの合金やLiとAl以外の金属との合金、又は純金属Liを用いており、この点で本発明とは本質的に構成上の相違がある。即ち、上記公報では活性な電析Liが存在するのに対して、本発明ではLiはイオンの形でのみ正極、負極に存在する。

【0023】また、特開平3-266372号公報には、ECと特定のエーテル化合物の混合溶媒にLi塩を溶解したものを電解液として用いることが開示されているが、これも負極活物質としてLi又はLi合金を用いており、この点で本発明とは構成上の相違がある。

【0024】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 又は LiMn_2O_4 を正極活物質として用い、有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用い、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる溶媒に、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選ばれる1種又は2種の混合物を溶質として溶解した溶液を非水電解液として用いた非水電解液二次電池において、前記非水電解液の溶媒を構成するプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの成分比率がそれぞれ10~40容量%、10~50容量%及び30~80容量%の範囲内で合計100容量%となるようにすると共に、前記非水電解液の溶質のモル数が0.6~2.0 mol/lとなるようにして構成される。

【0025】また、本発明は、Liを含む複合金属酸化物を正極活物質として用い、主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用い、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選ばれる1種又は2種の混合物を溶質として溶解した溶液を非水電解液として用いた非水電解液二次電池において、前記非水電解液の溶媒を構成するプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの成分比率がそれぞれ0~30容量%、30~60容量%及び40~70容量%の範囲内で合計100容量%となるようにして構成される。

【0026】前記負極炭素材料は、主として骨材および結合材の2成分を出発原料として得られた黒鉛成形体が粉碎された炭素質粉末であって、黒鉛成形体は、Baconの異方性因子(BAF値)が1.0~1.1であ

り、前記炭素質粉末は、真密度が 1.80 g/cm^3 以上で、X線広角回折法によって求めた002面の面間隔d(002)が 3.40 \AA 以下であることを特徴とする。

【0027】一般的に、2成分系の黒鉛成形体は以下の様な工程を経て実際に製造されている。

【0028】まず、炭素質原料(骨材)に結合剤を添加した原料組成物を加熱混捏およびガス抜きを行なった後粉碎して混合し、次いで加圧成形して炭素化処理を行なった後、得られた炭化物に更に液体(結合剤)含浸処理を行なって再度炭素化処理を行ない黒鉛化することによって得る方法である。

【0029】本研究者等は、このようにして得られた黒鉛成形体の中でも、高密度且つ光学的等方性を有し、Baconの異方性因子(BAF値)が1.0~1.1であり、この黒鉛成形体を粉碎して得られる炭素質粉末は、X線広角回折法によって求めた002面の面間隔d(002)が 3.40 \AA 以下、真密度が 1.80 g/cm^3 以上である場合、このような炭素質粉末がリチウム二次電池用負極炭素材料として用いられると、特に高電流密度で充放電を行なった場合のリチウム吸蔵・放出量が大きいと同時に、第1サイクルの充電時に発生する容量損失が小さいことを見出した。

【0030】主として骨材および結合材の2成分から成る2成分系の黒鉛成形体の代表的な炭素質原料である骨材としての各種コークス粒は、多少なりとも異方的形状を持っているので、従来のような押し出し成形やモールド成形では加圧方向に対して、コークス粒子が一定の方向に配向し異方性を示すようになるため、このような特性をもつ黒鉛成形体は、一般的に前記製造方法に加えて下記製造方法に限定されて製造されている。

【0031】まず、骨材としてのコークス粒は、粒内内孔を排除し充填密度を上げて高密度化を計ること、また成形体の内部組織を等方化するために、骨材である炭素質原料の最大粒子径を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に超微粉碎し、好ましくは最大粒子径が $6\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 程度とする。前述のように骨材としての各種コークス粒は、多少とも光学的異方的形状を持っているので、このような原料からは異方的形状をもった粒子が得られるが、微粒化とともに順次異方性が小さくなる。また骨材の充填密度を大きくするために、骨材に対して10~25重量%のカーボンブラックを加えても良い。

【0032】前述の如く超微粉碎を行なうことにより前記炭素質原料の表面積が増大し、これに伴いそのほぼ全表面を結合剤で被覆するためには多量の結合剤を必要とし、そのため多量の結合剤を添加することによって炭素粒子間の結合を1層強固なものにすることができる。従来の製品では使用される結合剤量は、吸油量や水銀ポロシメータ等のデータから求められるような粒子表面を単分子膜で蔽い、粒子間隙を埋めるに足る量であるのに対し、この方法では遥かに多量の結合剤を加え、むしろ

ろ骨材粒子が結合剤中に分散しているともいえる混合物から出発するものである。

【0033】もちろん、多量の結合剤を添加することは過剰の揮発分を含有させることとなり、焼成時の膨脹を招くため、前記高密度成形体を得る目的上好ましくない。このため、長時間の高温混捏や空気吹き込み等によるガス抜きを行なって所定量まで揮発分を現象させることが必要である。この時、結合剤成分の重縮合を行なわせても良い。また結合剤は、当然骨材との密着性が良くなければならず、このため互いのヌレ特性を考慮することが必要である。結合剤として代表的なコールタールピッチの各種コークスとの接触角の測定では、180℃以上の接触角がほとんど0になることからしても、180℃以上のかかなり高温で混捏することが望ましい。このような観点から前記炭素質原料100重量部に加える結合剤の量は20～130重量部程度が好ましい。

【0034】以上の様にして得られた混捏物を数十μm以下、更に好ましくは20μm以下程度に粉碎して成形粉とすると、成形粉は準等方的なモザイク構造になって実現される。

【0035】これらの成形粉は、冷間静水圧成形法(CIP成形法)で成形することにより、光学的等方性の成形体を得ることが可能となる。これはCIP成形法によって成形することにより、成形粉はモールド成形や押出し成形のように一定方向の圧力を受けるのではなく、すべての方向から一様な圧力を受けるので粒子の選択的配向が起こらないからである。またCIP成形法には、モールド成形のように型と成形粉の間の摩擦がないので圧力の伝達が良く、同じ成形圧力を加えた場合より高密度の圧粉体が得られる。したがってそれを熱処理した炭素材料はより高密度で等方性となる特徴がある。操作は、①成形粉をゴム性の型容器に入れ、②容器を密封し、必要な場合には脱気し、③これを加圧容器中の圧力媒体に沈め加圧する、④一定時間保持した上で圧力を除き型から取り出す、というように比較的簡単である。この場合の成形圧力は約0.7～2.0 t/cm²程度が好ましい。

【0036】このようにして得たCIP成形体を不活性雰囲気中で900～1600℃程度に熱処理して炭素化し、得られた焼成体に液体含浸処理を行なった後、再度炭素化を行なう。CIP成形体は、通常900～1600℃の炭素化過程で最も良く収縮し、亀裂等を生じる場合がある。このような部分に、結合剤に用いられているようなピッチ等の液体含浸処理を行ない、再度900～1600℃で炭素化処理させることによってより高密度の焼成体を得られる。骨材および結合剤の種類によっては、液体含浸およびそれに続く炭素化の操作は省略しても良いが、高密度化を達成する目的から必要に応じて2回以上繰り返しても一向に構わない。以上の操作の後、前記焼成体を約2500℃以上で黒鉛化することによ

て2成分系の高密度等方性黒鉛成形体を得られる。黒鉛化処理の前に炭素化処理過程を経ているため、黒鉛化処理過程での成形体の収縮により亀裂、或いは膨脹による粒内内孔等の生成を最小限度に抑制することができる。黒鉛化温度は、最終的に得られる黒鉛成形体の002面の面間隔d(002)が3.40 Å以下となるように任意に設定すれば良い。

【0037】前記骨材コークスとしては、2成分系の高密度等方性黒鉛の骨材として使用されているものであればいずれも採用可能であるが、偏向顕微鏡の下で観察される微細組織がいわゆる“粒状モザイク組織”であって、モザイク構成単位が数μm～十数μm程度であることが望ましい。モザイク構成単位が数十μm以上の繊維状であって、広い範囲にわたって異方性領域を持つ流れ構造を示すような骨材コークスを用いて得られた黒鉛成形体は、強い異方性を示し、Baconの異方性因子(BAF値)が1.1以上を示すため好ましくない。

【0038】例えば、石炭コークスを用いる場合は以下の点に注意しなければならない。即ち、石炭組織成分のうち乾留中に熔融変形して生成する組織(リアクティブ由来組織)が、等方性またはモザイク構成単位が数μm～10μm程度の微粒モザイク状または中粗粒モザイク状であって、乾留中に軟化熔融せず石炭中に存在する原形のままのコークス組織(イナート由来組織)が異方性を帯びていないもの、例えば高揮発分低流動性炭、高揮発分高流動性炭、中揮発分中流動性炭が望ましい。リアクティブ由来組織が繊維状または葉片状であったり、イナート由来組織が強い異方性を帯びているもの、例えば中揮発分高流動性炭、低揮発分中流動性炭は好ましくない。

【0039】また、石油コークスを用いる場合は、早期コーキング成分を含み比較的粘度の高い原料油から得られたレギュラーコークスが好ましく、この種のコークスは粒状モザイク組織を多く有していて微細組織が複雑である。一方原料油から早期コーキングを起こすようなアスファルテン、レジンを除去、或いは少なくして得られたニードルコークスは好ましくない。ニードルコークスを偏向顕微鏡の下で観察すると、その組織は流れ模様が主体となっている。

【0040】ピッチコークスを用いる場合にも、微粒モザイク組織を多く有していて微細組織が複雑であるようなものを与えるような製造方法、即ち室炉式によって得られたコークスを用いるのが望ましい。これに対して、コールタール中に含まれるキノリン不溶分、フリーカーボンを溶剤分離法、遠心分離法、濾過法によって除去しコーキングすることによって得られるニードルコークスは望ましくない。

【0041】前記結合剤としては、2成分系の高密度等方性黒鉛の結合剤として使用されているものであればいずれも採用可能であるが、高密度化を達成するために

は、前述のように骨材との密着性および互いのヌレ特性を考慮して選択するべきである。ただし、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリフルフリルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂など難黒鉛化性でハードカーボンを与えるような樹脂、これによって得られる黒鉛成形体の002面の面間隔 $d(002)$ が3.40Å以上になることがある他、真密度が 1.8 g/cm^3 以下となるため好ましくない。即ち、易黒鉛化性でソフトカーボンを与えるような有機高分子化合物、例えばコールタールピッチ、縮合性多環多核芳香族樹脂（いわゆるCOPNA樹脂）等が好ましい。

【0042】以上の様な過程を経て得られた2成分系の等密度等方性黒鉛成形体は、002面の面間隔 $d(002)$ が3.40Å以上になると、リチウムの吸蔵・放出量（充放電容量）が減少するため好ましくない。また、Baconの異方性因子（BAF値）が1.1以上になると、分極が大きくなって特に高電流密度で充放電を行った場合の充放電容量が低下すると共に、第1サイクルの充電時に発生する容量損失が大きくなるため好ましくない。更に、黒鉛成形体の密度が高いほど、それを粉碎して得られる炭素質粉末の真密度が高くなり、これを用いて得られた電池は体積エネルギー熱度が大きくなるため望ましいが、最低でも 1.80 g/cm^3 以上でなければこの種の電池特性を満足するものが得られない。以上詳細に説明してきた炭素質材料に結着剤を混ぜ合わせて混練、造粒して負極を構成する。

【0043】

【作用】上記した構成により、本発明では、非水電解液の溶媒の成分比率を特定することによって低温時の放電容量が一定値以上に確保され、また、非水電解液の溶質のモル数を特定することによって溶液導電率がピーク的に大きくなるように作用する。

【0044】先に述べたごとく、本願で用いる正極活物質と炭素質材料の組み合わせよりなる電池においては、通常の電解液を使用した場合は、負極として用いる高密度等方性黒鉛の容量が大きいのという特徴が十分生かされないことがわかった。また、電解液の重合、分解反応が生じ易く、これらの現象が生起すると、たとえ充放電のごく初期の充放電容量が大きくても、サイクルを重ねるごとに容量の劣化が起こり、数十～100サイクル程度の充放電の繰り返しにより、電池の容量は、初度の容量の30～50容量%程度まで、場合によってはそれ以上の劣化が認められるようになる。

【0045】しかし、電解液の溶媒がエチレンカーボネート（EC）と、プロピレンカーボネート（PC）と、

ジメチルカーボネート（DMC）からなり、これらの容量比がECは30～60容量%、PCは0～30容量%、DMCは40～70容量%であり、溶質が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ のいずれかより選ばれる電解液を用いることによって、初期の大容量が確保され、また、サイクル毎の容量劣化も低く抑えられ、500サイクル程度の充放電の間中、良好な特性を示す電池が得られることがわかった。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0047】実施例1

LiCoO_2 （ CoO と Li_2CO_3 を2:1のモル比で混合し、980℃で48hr空气中で熱処理して得られたもの）を正極活物質とし、導電剤としてのアセチレンブラック及びバインダーとしてのPVDFをN-メチルピロリドンに溶解させたものを混合し、スラリー状にして正極用スラリーとした。なお、 LiCoO_2 :アセチレンブラック:PVDFは重量比で10:1:1とした。スラリーは厚さ20μmのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布され、乾燥後圧延処理し、真空乾燥して正極シートとした。

【0048】また、人造黒鉛とアセチレンブラックとPVDFをN-メチルピロリドンを用いて正極と同様にスラリー状とし、厚さ10μmの銅箔（負極集電体）の両面に塗布し、正極の場合と同様に処理し、負極シートとして用いた。ここで、人造黒鉛:アセチレンブラック:PVDFは重量比で82:8:10とした。なお、負極としては、人造黒鉛の他に、中程度の結晶性を持つ1200～1400℃程度の温度で熱処理したピッチコークス系、天然黒鉛など、種々の有機物を熱処理して得られる炭素を用いることも可能である。

【0049】上記正極と負極とを微多孔性のポリエチレンフィルムからなるセパレータを用いてスパイラル状に巻回し、容器を兼ねる負極缶に収納して、本発明によるAAサイズ（単3型）の非水電解液二次電池を作製した。

【0050】ここで、非水電解液としては、PCとECとDMCとを組み合わせ溶媒に、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を溶質として溶解したものを用いた。これらの組成は表1に示す通りである。

【0051】

【表1】

P C v 比 (%)	E C v 比 (%)	DMC v 比 (%)	電池特性 放電容量 (mA h)
0	10	90	42
	20	80	124
	30	70	183
	40	60	226
	50	50	238
	60	40	212
10	0	90	200
	10	80	304
	20	70	321
	30	60	335
	40	50	342
	50	40	329
20	60	30	278
	0	80	212
	10	70	338
	20	60	348
	30	50	347
	40	40	321
30	50	30	328
	60	20	209
	0	70	201
	10	60	316
	20	50	322
	30	40	303
40	40	30	307
	50	20	255
	60	10	105
	0	60	177
	10	50	311
	20	40	339
50	30	30	308
	40	20	223
	50	10	173
	0	50	182
	10	40	232
	20	30	191
	30	20	178
	40	10	102

【0052】実施例2

LiCoO₂ の代わりにLiNiO₂ を正極活物質として用いた以外は実施例1と同様にして、本発明によるAAサイズ（単3型）の非水電解液二次電池を作製した。なお、LiNiO₂ は、NiOとLi₂CO₃ を1:1のモル比で混合し、酸素ガスを流しながら750℃で72hr熱処理して得られたものを使用した。

【0053】実施例3

LiCoO₂ の代わりにLiMn₂O₄ を正極活物質として用いた以外は実施例1と同様にして、本発明によるAAサイズ（単3型）の非水電解液二次電池を作製した。なお、LiMn₂O₄ は、アルミナのるつぼを用いてMnO₂ とLi₂CO₃ を空气中で化学量論比で反応させて合成した。熱処理は850℃で72hr行なった。

【0054】これらの電池（実施例1～3）について、-10℃における放電容量を比較するため、200mAの定電流、終止電圧2.8Vで放電試験を行なった。その結果をまとめて表1に示す。表1中のデータは、組み

立てた電池を最初200mAで4.0Vになるまで充電し、その後は上限電圧4.1Vの定電圧充電した後の放電データ（n=3の平均値）である。また、表1中のデータの放電曲線のいくつかを図5に示す。図5は非水電解液ごとのグラフであり、①PC+EC+DMC/LiPF₆（20:10:70/1mol/l）、②PC+EC+DMC/LiPF₆（10:60:30/1mol/l）、③PC+EC+DEC/LiPF₆（20:10:70/1mol/l）、④EC+DMC/LiPF₆（30:70/1mol/l）、⑤PC+EC+DMC/LiPF₆（50:30:20/1mol/l）、⑥PC+DMC/LiPF₆（40:60/1mol/l）である。

【0055】表1から、プロピレンカーボネート10～40容量%、エチレンカーボネート10～50容量%、ジメチルカーボネート30～80容量%のときには、放電容量が300mAhを越えていることが判る。また、図5によれば、①PC+EC+DMC/LiPF₆（2

0 : 10 : 70 / 1 mol / 1) は②～⑥に比べて放電特性が優れている。

【0056】また、 $-20 \sim +30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内において非水電解液の溶媒と溶質との組合せが溶液導電率に及ぼす影響を調べるため、溶液導電率の温度依存性を溶質別に求めた結果を図1～3に示す。図1は溶質が1Mの LiPF_6 である場合の溶液導電率と温度との関係を溶媒ごとに表わしたグラフであり、溶媒の組成は①PC+EC+DMC (1 : 1 : 3)、②PC+EC+DEC (1 : 1 : 3)、③EC+DMC (1 : 2)、④PC+DMC (1 : 2)、⑤EC+DEC (1 : 2)、⑥PC+DEC (1 : 2)、⑦PC+DME (1 : 2)、⑧PC+EC+DME (1 : 1 : 2)である。図2は溶質が1Mの LiCF_3SO_3 である場合、また図3は溶質が1Mの $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である場合のグラフであり、溶媒の組成は図1と同じである。

【0057】図1～3から、溶質が LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ のいずれであっても、①PC+EC+DMC (1 : 1 : 3)の溶媒が各温度で最大の溶液導電率、従って優れた放電特性を発揮することが判る。

【0058】また、溶質のモル数が溶液導電率に及ぼす影響を調べるため、溶媒の組成をPC+EC+DMC (1 : 1 : 3)としたときの -10°C における溶液導電率と溶質のモル数との関係を溶質ごとに求めた。その結果を図4に示す。図4において、溶質は① LiPF_6 、② LiCF_3SO_3 、③ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、④ LiBF_4 、⑤ $\text{LiPF}_6 + \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (等モル比)、⑥ $\text{LiPF}_6 + \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (等モル比)、⑦ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 + \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (等モル比)である。図4から明らかなように、溶質の種類を問わず溶質のモル数が0.6～2.0 mol / 1のときに溶液導電率がピークとなり、この範囲内では④ LiBF_4 を除いて約5.5 mS / cm以上の溶液導電率を示す。

【0059】また、正極活物質の違いによる -10°C の放電曲線を図6に示す。図6において、正極活物質は①と④が LiCoO_2 、②と⑤が LiNiO_2 、③と⑥が LiMn_2O_4 であり、非水電解液の組成は①～③がPC+EC+DMC / LiPF_6 (1 : 1 : 3 / 1 mol / 1)、④～⑥がPC+EC+DMC / LiPF_6 (2 : 2 : 1 / 1 mol / 1)である。図6から、①～③は④～⑥に比べて放電特性が優れていることが判る。

【0060】また、充放電サイクル数と放電容量 (初度を100とした百分率) との関係を図7に示す。図7は非水電解液ごとのグラフであり、①PC+EC+DMC / LiPF_6 (20 : 10 : 70 / 1 mol / 1)、②PC+EC+DMC / LiPF_6 (10 : 60 : 30 / 1 mol / 1)、③PC+EC+DEC / LiPF_6 (20 : 10 : 70 / 1 mol / 1)、④EC+DMC / Li

PF_6 (30 : 70 / 1 mol / 1)、⑤PC+EC+DMC / LiPF_6 (50 : 30 : 20 / 1 mol / 1)、⑥PC+DMC / LiPF_6 (40 : 60 / 1 mol / 1)である。図7から明らかなように、①PC+EC+DMC / LiPF_6 (20 : 10 : 70 / 1 mol / 1) は②～⑥に比べて充放電サイクル特性が優れており、600サイクル時点で95%以上という残存容量目標を達成している。なお、 LiCoO_2 に代えて正極活物質を LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 にした場合も同様な傾向がみられた。

【0061】更に、導電率と放電容量比率との関係を図8に示す。図8では、導電率が約7 mS / cmを示す非水電解液組成 (この場合、PC : EC : DMCの3成分系を用いた) のときの、表1で示すのと同様な電池において、同条件 (-10°C) で放電容量を調べて、これを100とし、これ以下の導電率を示す組成での放電容量比率をみた。図8から、導電率と放電容量比率との間には密接な相関関係が認められる。

【0062】なお、上述の実施例では、負極活物質として有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを用いた場合について説明したが、負極活物質として主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を用いてもよい。以下、主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用いた場合について説明する。

【0063】実施例4

炭素質材料の製造は次のようにして行なった。

【0064】炭素質原料をジェットミルで粉碎し、この粉碎物を分級機にかけ、 $6 \mu\text{m}$ 以下の粒子のみを捕集した。このようにして得られた炭素質原料の超微粉体100重量部をニーダーに入れ、80重量部の結合材と共に 250°C で混捏した。その後 200°C で1時間ニーダーの蓋を開放し、発生ガスをブロワーで排気することによってガス抜きを行ない、混捏物を得た。放冷後この混捏物をジェットミルで粉碎し、この粉碎物を分級機にかけ、 $20 \mu\text{m}$ 以下の粒子のみを捕集した。得られた成形粉を、ゴム製の円柱状型容器に入れ脱気しながらシールし、これを加圧容器中の圧力媒体に沈め $1 \text{ t} / \text{cm}^2$ となるように加圧した。この状態で96時間保持した後、圧力を除き型から取り出し、直径80mm、厚さ50mmの成形体を得た。その後この成形体をアルゴン雰囲気中常圧で、 1200°C で焼成した。この際の昇温速度は $6^{\circ}\text{C} / \text{時間}$ で、 350°C 、 500°C 、 650°C 、 950°C でそれぞれ48時間保持した。

【0065】得られた炭素化成形体と結合材を加圧容器に入れて蓋をして、 250°C に加熱保持し、 $500 \text{ kg} / \text{cm}^2$ となるように加圧して96時間液体含浸処理を行なった。その後、再度アルゴン雰囲気中常圧で、 1200°C で焼成した。この際の昇温速度も $6^{\circ}\text{C} / \text{時間}$ で、35

0℃、500℃、650℃、950℃でそれぞれ48時間保持した。このようにして得られた炭素化成形体をアルゴン雰囲気中で、最高温度3000℃で黒鉛化を行なった。この際の昇温速度は65℃/時間で、3000℃を5時間保持した。

【0066】このようにして得られた炭素質粉末材料についてBaconの異方性因子(BAF値)の測定を行なったところ、その値が1.06であり、X線広角回折法によって求めた002面の面間隔d(002)が3.37Å、真密度が1.94g/cm³であった。これらのことから、上記のようにして得られた炭素質粉末材料は主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛であることが明確である。

【0067】このようにして得られた炭素質粉末材料を以下の工程を経て負極とした。

【0068】炭素質粉末と結着剤のPVDFとN-メチルピロリドン溶液を重量比で80:10:60の割合で混練してスラリーとし、負極集電体としての厚さ10μmの銅箔の両側にほぼ等しい厚さで合計厚さが250μmになるように均一に塗工した。次に、乾燥工程を経てこれをローラーにて圧延し、集電体を含んだシート

厚さが100μmになるようにして負極を構成した。

【0069】正極は次のようにして作製した。

【0070】正極活物質は、CoOとLi₂CO₃を2:1のモル比で混合し、980℃で48時間空気中で熱処理して得られたLi₂CO₃を使用した。Li₂CO₃と導電材のカーボン粉末と結着剤のPVDFとN-メチルピロリドン溶液を重量比で85:8:10:50の割合で混合しスラリーとしたものを、厚さ20μmのアルミニウム箔を正極集電体として、その両面に均一に厚さ350μmで塗工し、乾燥した。その後、圧延し、集電体を含む合計の厚さが、200μmになるようにして正極シートを作製した。

【0071】これらの正極、負極に、ポリエチレン製の厚さ25μmの多孔質フィルムをセパレータとした。

【0072】電解液としては、ECとPCとDMCとを組み合わせる溶媒とし、溶質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂の中より選ばれる物質を用いた。これらの組成は表2に示す。

【0073】

【表2】

PC V比 (%)	EC V比 (%)	DMC V比 (%)	20℃における 放電特性 (mAh)	-20℃における 放電特性 (mAh)
0	10	90	180	122
	20	80	291	235
	30	70	389	321
	40	60	410	318
	50	50	408	267
	60	40	392	219
	70	30	385	157
	80	20	220	76
10	10	80	173	144
	20	70	332	281
	30	60	406	311
	40	50	414	289
	50	40	397	215
	60	30	328	154
	70	20	218	74
20	10	70	204	175
	20	60	321	238
	30	50	400	268
	40	40	387	207
	50	30	312	148
	60	20	178	80
30	10	60	271	201
	20	50	318	208
	30	40	376	208
	40	30	323	148
	50	20	224	71
40	10	50	175	108
	20	40	191	103
	30	30	178	82
	40	20	142	38

【0074】これらの構成により、外径14.5mmφ、長さ50.5のAAサイズ（単3型）の電池を組み立てて電池特性を詳細に調査した。

【0075】実施例5

LiCoO₂の代わりにLiNiO₂を正極活物質として用いた以外は、実施例4と同様にして、本発明によるAAサイズ（単3型）の非水電解液二次電池を作製した。なお、LiNiO₂はNiOとLi₂CO₃を1:1のモル比で混合し、酸素ガスを流しながら750℃で72時間熱処理して得られたものを使用した。

【0076】実施例6

LiCoO₂の代わりにLiMn₂O₄を正極活物質として用いた以外は、実施例4と同様にして、本発明によ

るAAサイズ（単3型）の非水電解液二次電池を作製した。なお、LiMn₂O₄はアルミナのるつぼを用いてMnO₂とLi₂CO₃を空气中で化学量論比で反応させて合成した。熱処理は850℃で72時間行なった。

【0077】これらの電池（実施例4～6）について、20℃における放電容量を比較した。充電は、最初250mAで4.0Vになるまで定電流充電し、その後4.1Vの定電圧充電を行なった。放電は、終止電圧2.8Vで200Aの定電流放電である。結果を表2および表3に示す。

【0078】

【表3】

PC V比 (%)	EC V比 (%)	DMC V比 (%)	20℃における 放電特性 (mAh)	
			実施例5	実施例8
0	10	90	188	168
	20	80	295	260
	30	70	398	378
	40	60	412	397
	50	50	410	389
	60	40	388	360
	70	30	328	301
	80	20	285	217
10	10	80	182	163
	20	70	330	308
	30	60	405	380
	40	50	408	387
	50	40	399	368
	60	30	386	299
	70	20	207	198
20	10	70	217	188
	20	60	334	312
	30	50	413	377
	40	40	377	356
	50	30	317	295
	60	20	188	174
30	10	60	287	254
	20	50	319	287
	30	40	356	329
	40	30	328	313
	50	20	230	210
40	10	50	181	170
	20	40	201	184
	30	30	182	167
	40	20	143	129

【0079】また、表2中実施例4のデータの放電曲線のいくつかを図13に示し、表3中実施例5のデータの放電曲線のいくつかを図14に示す。図13及び図14は非水電解液ごとのグラフであり、(1) EC+DMC/LiPF₆ (40:60/1 mol/l)、(2) EC+DMC/LiPF₆ (60:40/1 mol/l)、(3) EC+DMC/LiPF₆ (70:30/1 mol/l)、(4) PC+EC+DMC/LiPF₆ (10:30:60/1 mol/l)、(5) PC+EC+DMC/LiPF₆ (10:60:30/1 mol/l)、(6) PC+EC+DMC/LiPF₆ (10:70:20/1 mol/l)、(7) PC+EC+DMC/LiPF₆ (20:40:40/1 mol/l)、(8) PC+EC+DMC/LiPF₆ (20:60:20/1 mol/l)、(9) PC+EC+DMC/LiPF₆ (30:10:60/1 mol/l)、(10) PC+EC+DMC/LiPF₆ (30:20:50/1 mol/l)

1)、(11) PC+EC+DMC/LiPF₆ (40:20:40/1 mol/l)である。これらの場合、溶質はすべてLiPF₆ についてであるが、他の溶質についてもこの傾向は変わらなかった。

【0080】表2からPCが0~30容量%、ECが30~60容量%、DMCが40~70容量%のときには、放電容量が350mAhを越えることが判る。また、図13より、(1)(2)(4)(7)は(3)(5)(9)(10)などより放電特性が優れていることが判る。

【0081】また表2には、同様に-20℃という低温における放電特性についても調査した結果を示した。これによれば、低温においても放電容量の絶対値は相対的に低下しているが、各溶媒の混合組成の良否については20℃とほぼ同様な結果が得られたことが判る。図15にこれら低温の特性データの結果を示す。図15において(1)~(11)の電解液組成は、図13及び図14

の場合と同じである。

【0082】次に、 $-20 \sim +30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内において非水電解液の溶媒と溶質の組み合わせが溶液導電率に及ぼす影響を調べるため、溶液導電率の温度依存性を溶質別に求めた結果を図9～11に示す。

【0083】図9、図10及び図11は、溶質だけ種々変えて放電特性を調査した結果であり、溶質としてはそれぞれ LiPF_6 、 LiBF_4 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とした。

【0084】これらより、上記3つのいずれの溶質にても(1)(2)(4)の溶媒組成の導電率の高いことが判る。このためにこれらの組成を持つ電解液を使った電池が優れた放電特性を示すことが判る。

【0085】また、溶質のモル数が溶液導電率に及ぼす影響を調べるため、溶液の組成を $\text{PC}+\text{EC}+\text{DMC}$ ($10\%+30\%+60\%$)とした時の 0°C における溶液導電率と溶質のモル数との関係を溶質ごとに求めた。

この結果を図12に示す。図12において、溶質は(1) LiPF_6 、(2) LiBF_4 、(3) $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である。この結果より、溶質の種類を問わず溶質のモル数が 1 mol/l のとき溶液導電率はピークを示し、この場合は 8 mS/cm 以上の値を示すことが判る。

【0086】また、正極活物質の違いによる放電曲線を図16に示す。充放電条件は図13と同じですべて 20°C における結果を示した。図16において、(1)正極活物質が LiCoO_2 で、電解液組成が $\text{PC}+\text{EC}+\text{DMC}/\text{LiPF}_6$ ($10:30:60/1\text{ mol/l}$)、(2)正極活物質が LiNiO_2 で、電解液組成が $\text{PC}+\text{EC}+\text{DMC}/\text{LiPF}_6$ ($10:30:60/1\text{ mol/l}$)、(3)正極活物質が LiMn_2O_4 で、電解液組成が $\text{PC}+\text{EC}+\text{DMC}/\text{LiPF}_6$ ($10:30:60/1\text{ mol/l}$)、(4)正極活物質が LiCoO_2 で、電解液組成が $\text{PC}+\text{EC}+\text{DMC}/\text{LiPF}_6$ ($10:70:20/1\text{ mol/l}$)、(5)正極活物質が LiNiO_2 で、電解液組成が $\text{PC}+\text{EC}+\text{DMC}/\text{LiPF}_6$ ($10:70:20/1\text{ mol/l}$)、(6)正極活物質が LiMn_2O_4 で、電解液組成が $\text{PC}+\text{EC}+\text{DMC}/\text{LiPF}_6$ ($10:70:20/1\text{ mol/l}$)である。このデータから、(1)～(3)は(4)～(6)よりはるかにすぐれていることが判るが、正極活物質による違いは小さいことが判る。

【0087】また、充放電サイクル数と放電容量(初度を 100 とした百分率)との関係を図17に示す。図17は異なる組成の電解液を用いた場合の結果であり、

(1)～(11)の電解液組成は、図13及び図14の場合と同じである。この場合、全ての正極活物質は LiCoO_2 であり、電解液の溶質は 1 mol/l の LiPF_6 である。この結果からみると、溶媒の組成は(1)

(2)(4)(7)が良好であることが判るが、劣化率

そのものは、(5)(3)もそれ程大きく無いことも判る。但し、 PC の比率の大きい(9)(10)(11)の劣化は他より大きい。これらの傾向は、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 でも同様であった。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 又は LiMn_2O_4 を正極活物質として用い、有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用い、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる溶媒に、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選ばれる1種又は2種の混合物を溶質として溶解した溶液を非水電解液として用いた非水電解液二次電池において、前記非水電解液の溶媒を構成するプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの成分比率がそれぞれ $10 \sim 40$ 容量%、 $10 \sim 50$ 容量%及び $30 \sim 80$ 容量%の範囲内で合計 100 容量%となるようにすると共に、前記非水電解液の溶質のモル数が $0.6 \sim 2.0\text{ mol/l}$ となるようにして構成したので、非水電解液の溶媒の成分比率を特定することによって低温時の放電容量が一定値以上に確保され、また、非水電解液の溶質のモル数を特定することによって溶液導電率がピーク的に大きくなることから、充放電サイクル中の放電特性を改善すると同時に、低温時の放電特性を向上させることが可能な非水電解液二次電池を提供することが可能となる。

【0089】また、本発明によれば、 Li を含む複合金属酸化物(例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 又は LiMn_2O_4)を正極活物質として用い、主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用い、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選ばれる1種又は2種の混合物を溶質として溶解した溶液を非水電解液として用いた非水電解液二次電池において、前記非水電解液の溶媒を構成するプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの成分比率がそれぞれ $0 \sim 30$ 容量%、 $30 \sim 60$ 容量%及び $40 \sim 70$ 容量%の範囲内で合計 100 容量%となるようにして構成したので、非水電解液の溶媒の成分比率を特定することによって低温時の放電容量が一定値以上に確保されることから、放電容量が大きく、かつ低温においても優れた放電特性を示すと共に、サイクル特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用い、 LiPF_6 を非水電

解液の溶質として用いた場合の溶液導電率と温度との関係を示すグラフである。

【図2】有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用い、 LiCF_3SO_3 を非水電解液の溶質として用いた場合の溶液導電率と温度との関係を示すグラフである。

【図3】有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用い、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を非水電解液の溶質として用いた場合の溶液導電率と温度との関係を示すグラフである。

【図4】有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用いた場合の溶液導電率と溶質のモル数との関係を示すグラフである。

【図5】有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用いた場合の端子電圧と放電容量との関係を非水電解液ごとに示すグラフである。

【図6】有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用いた場合の端子電圧と放電容量との関係を正極活物質ごとに示すグラフである。

【図7】有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用いた場合の放電容量と充放電サイクル数との関係を示すグラフである。

【図8】有機物焼成体より得られるカーボン又は天然のカーボンを負極活物質として用いた場合の放電容量比率と溶液導電率との関係を示すグラフである。

【図9】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用い、 LiPF_6 を非水電解液の溶質として用いた場合の溶液導電率と温度との関係を示すグラフである。

【図10】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用い、 LiBF_4 を非水電解液の溶質と

して用いた場合の溶液導電率と温度との関係を示すグラフである。

【図11】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用い、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を非水電解液の溶質として用いた場合の溶液導電率と温度との関係を示すグラフである。

【図12】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用いた場合の溶液導電率と溶質のモル数との関係を示すグラフである。

【図13】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用い、 LiCoO_2 を正極活物質として用いた場合の端子電圧と放電容量との関係を非水電解液ごとに示すグラフである。

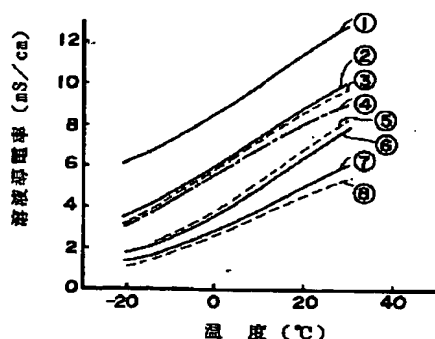
【図14】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用い、 LiNiO_2 を正極活物質として用いた場合の端子電圧と放電容量との関係を非水電解液ごとに示すグラフである。

【図15】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用いた場合の低温（ -20°C ）における端子電圧と放電容量との関係を示すグラフである。

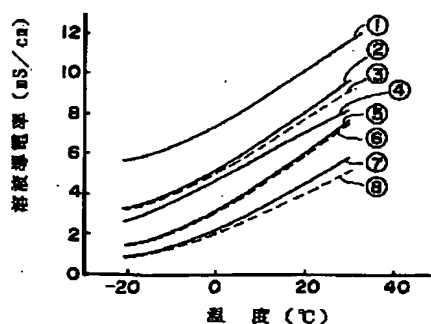
【図16】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用いた場合の端子電圧と放電容量との関係を正極活物質ごとに示すグラフである。

【図17】主に骨材と結合材の2成分を出発原料として得られた高密度等方性黒鉛が粉碎された炭素質粉末を負極活物質として用いた場合の放電容量と充放電サイクル数との関係を示すグラフである。

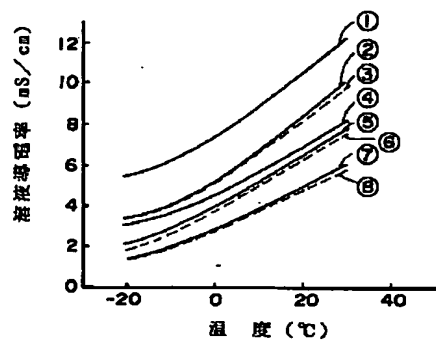
【図1】



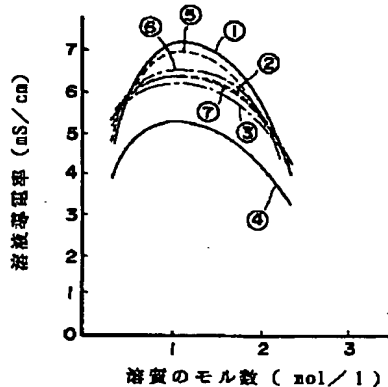
【図2】



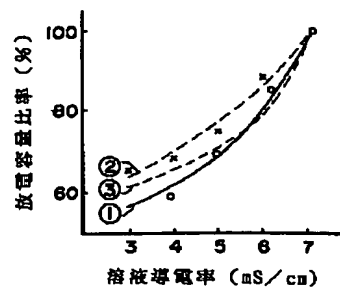
【図3】



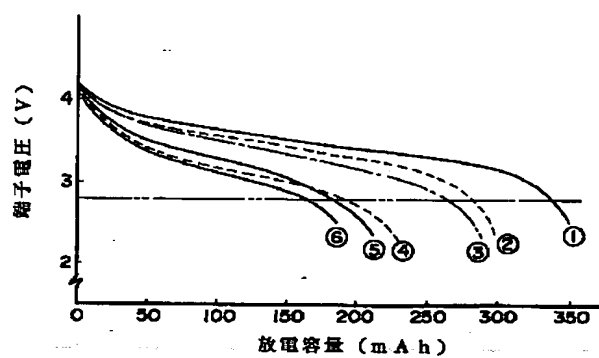
【図4】



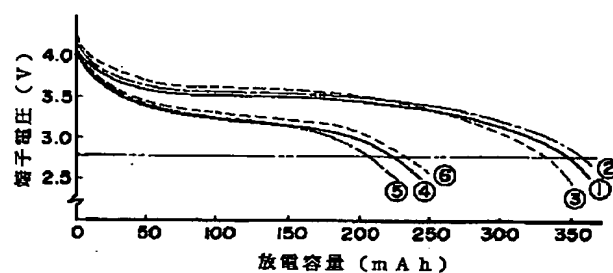
【図8】



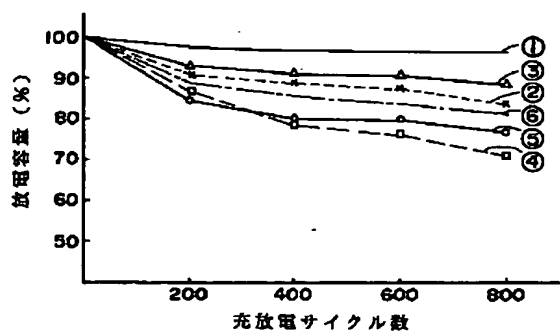
【図5】



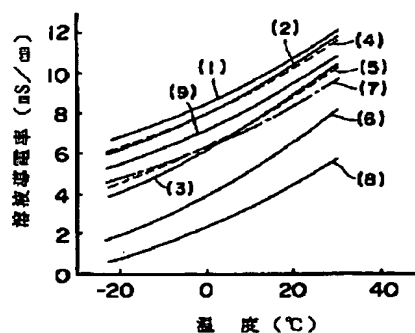
【図6】



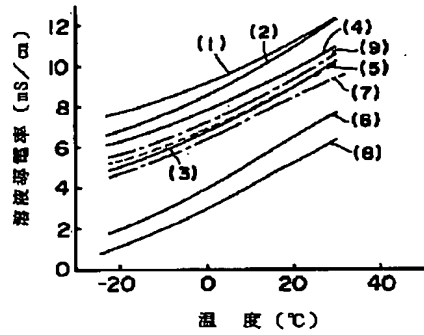
【図7】



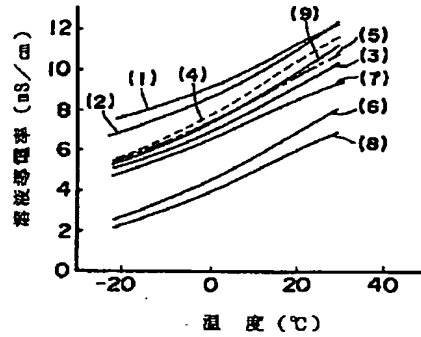
【図9】



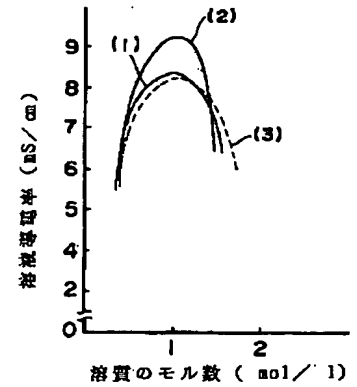
【図10】



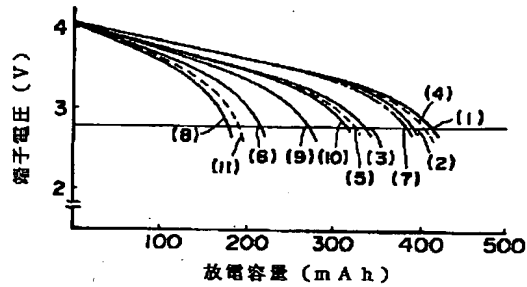
【図11】



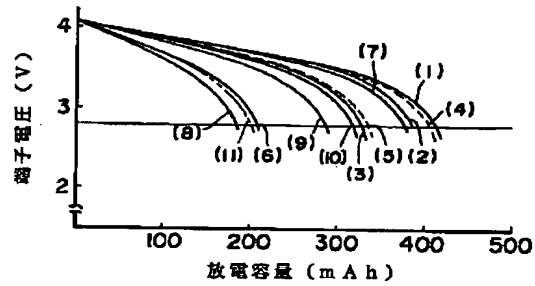
【図12】



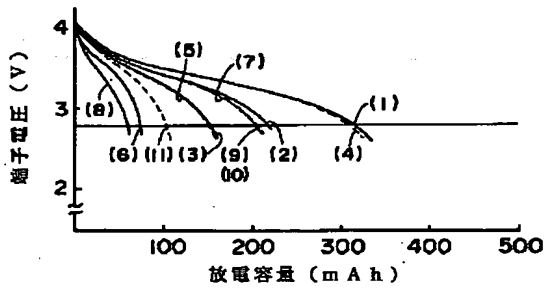
【図13】



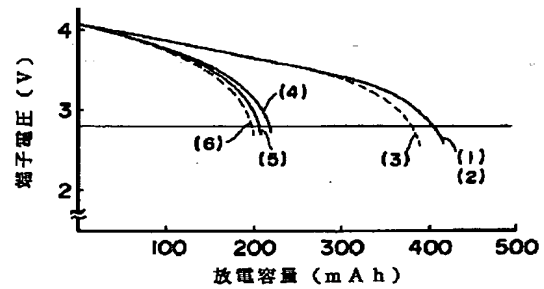
【図14】



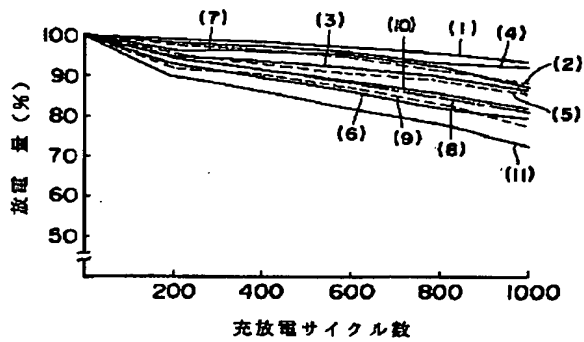
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 克夫

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 貴志

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 日野 義久

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内